

PCT/JP 2004/011007

09.11.2004

PA 1239724

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

October 25, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/567,010

FILING DATE: May 03, 2004

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 02 DEC 2004

WIPO

PCT

REC'D 02 DEC 2004

WIPO

PCT

By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



M. K. Hawkins
M. K. HAWKINS
Certifying Officer



050304

PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

INVENTOR(S)

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Takashi OHKUBO		Chiba	Japan
Akinori SUDOH		Omachi	Japan
Masataka TAKEUCHI		Kawasaki	Japan

☐ Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto

TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)

HIGH DENSITY ELECTRODE AND BATTERY USING THE ELECTRODE

CORRESPONDENCE ADDRESS

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

17858 U.S. P.T.O.
60/567010

050304

ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)

- ☒ Specification in Japanese Number of Pages 21 ☐ CD(s). Number _____
- ☐ Drawing(s) Number of Sheets _____ ☐ Other (specify) _____
- ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
- ☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully submitted,

SIGNATURE

DATE May 4, 2004

TYPED or PRINTED NAME Abraham J. Rosner

REGISTRATION NO. 33.276

TELEPHONE NO. (202) 293-7060

DOCKET NO. P81388

USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT

【書類名】明細書

【発明の名称】高密度電極及びその電極を用いた電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極嵩密度が大きく、体積あたりの充放電容量が大きく、充放電サイクル特性、大電流負荷特性、電解液浸透性に優れた電池に用いる高密度電極、及びそれを用いた電池に関し、特に非水系二次電池に用いる高密度電極、及びそれを用いた非水系二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯機器の小型軽量化及び高性能化に伴い、高いエネルギー密度を有する二次電池、二次電池の高容量化が益々求められている。そのような背景で携帯電話やビデオカメラ等の小型携帯機器用二次電池として、非水系電解液を用いるリチウムイオン電池やリチウムポリマー電池のような非水系リチウム二次電池がその高エネルギー密度、高電圧という特徴から多くの機器に使われるようになってきている。これらリチウム二次電池に用いられる正極材料としては高電位での単位重量あたりの充放電容量が大きいコバルト酸リチウムに代表される金属酸化物が使用され、負極材料としてはLiに近い卑な電位で単位重量あたりの充放電容量の大きい黒鉛に代表される炭素材料が用いられている。しかしながらこれらの電極材料は質量あたりの充放電容量が理論値に近いところまで使われており、電池としての重量あたりのエネルギー密度は限界に近づいている。したがって、鉄オリビン系化合物や金属硫化物等の新しい高容量正極材料や、酸化スズ、酸化ケイ素、Li合金、窒化リチウム、これらと炭素材料の複合材料等の新しい高容量負極材料が盛んに開発されている。

【0003】

また、小型携帯機器に用いられる二次電池としては、よりコンパクトなものが要求され、質量あたりのエネルギー密度だけでなく、体積あたりのエネルギー密度も高いことが要求されている。そこで、電極の密度を上げることにより電池容器内の充填量を高め、電極及び電池としての体積あたりのエネルギー密度を高める検討がされ始めた。

例えば、負極材料として最も多く用いられている黒鉛はその真密度が 2.2 g/cm^3 程度であるが、電極密度としては 1.5 g/cm^3 程度が用いられている。これを 1.7 g/cm^3 以上とすることにより電池体積あたりのエネルギー密度の向上が可能であり、検討が進められている。また、正極材料として主に用いられているコバルト酸リチウム系酸化物の真密度は 5.1 g/cm^3 程度であるが、電極密度としては 3.3 g/cm^3 未満で用いられており、 3.5 g/cm^3 以上の検討がなされている。

【0004】

しかしながら、高電極密度にすることにより、電極内の空孔は減少し、通常、空孔内に存在する電極反応に重要な電解液の不足を招いたり、電解液の電極内の浸透が遅くなるという問題が生じてくる。電極内の電解液不足が生じると、電極反応が遅くなり、エネルギー密度の低下や高速充放電性能が低下、ひいては電池サイクル特性が低下するという問題が起こる。また、電解液の浸透性が遅くなると、電池製造時間が長くなり、製造コストアップにつながる。リチウムポリマー電池のようなポリマー化合物を電解液の構成の一部または全部に用いる場合はその問題がより顕著になってくる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、高エネルギー密度電池を達成するために必要な高密度電極を実現するにあたり、その問題点である電解液浸透性及び電解液保持性を改善することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記高密度電極の問題点に鑑みて、上記課題を解決するために鋭意検討

を重ねた結果、電極活物質材料に繊維径1～1000nmの炭素繊維を添加して高密度電極を製造することにより、電解液浸透性を損なわず、高エネルギー密度で高速充放電性能の良好な高性能の電池が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

電極材料に炭素繊維を添加して、電池の負荷特性やサイクル寿命を向上させることはこれまでも検討され、また実際に実用化されている。例えば、特開平4-155776号公報及び特開平4-237971号公報には、黒鉛負極に炭素繊維を添加することにより、電極抵抗を下げ、電池の負荷特性を改善したり、電極の強度を上げ、電極の耐膨張収縮性を上げ、電池のサイクル寿命を向上させることが記載されている。このように、これまでの炭素繊維の添加の目的は電極抵抗低下や電極強度向上であり、電極はその空隙率が25%より大きい通常の密度のものが用いられてきた。

本発明は、炭素繊維を添加することにより空隙率が25%以下の高密度電極においても電解液浸透性を著しく低下せず、従来通り、電極抵抗が低く電極強度の良好な電極が得られるとの知見に基づくものである。

【0008】

炭素繊維を添加することにより高密度電極の電解液浸透性が向上する理由は、高度に圧縮された活物質材料粒子の間に微細な繊維が適度に分散されることにより、活物質粒子間に微細な空隙が維持されるためと考えられる。

【0009】

したがって、本発明は、以下に示す高密度電極、及びその電極を用いた電池を提供するものである。

〔1〕電極活物質及び繊維径1～1000nmの炭素繊維を含み、空隙率が25%以下であることを特徴とする高密度電極。

〔2〕炭素繊維が、2000℃以上で熱処理された黒鉛系炭素繊維である前記1に記載の高密度電極。

〔3〕炭素繊維が、酸化処理により表面に含酸素官能基が導入された黒鉛系炭素繊維である前記1に記載の高密度電極。

〔4〕炭素繊維が、ホウ素を0.1～10000ppm含有する黒鉛系炭素繊維である前記1に記載の高密度電極。

〔5〕電極中の炭素繊維の量が、0.05～20質量%である前記1に記載の高密度電極。

〔6〕炭素繊維の平均アスペクト比が、5～5000である前記1に記載の高密度電極。

〔7〕黒鉛系炭素繊維のX線回折法による(002)面の平均面間隔 d_{002} が、0.344nm以下である前記2に記載の高密度電極。

〔8〕炭素繊維が、内部に中空構造を有する前記1に記載の高密度電極。

〔9〕炭素繊維が分岐状炭素繊維を含む前記1に記載の高密度電極。

〔10〕電極活物質が炭素系材料である前記1に記載の高密度電極。

〔11〕炭素系材料がSiを含む前記10に記載の高密度電極。

〔12〕炭素系材料が非黒鉛系炭素材料であり、電極嵩密度が 1.5 g/cm^3 以上である前記10に記載の高密度電極。

〔13〕電極活物質の電極成形前の炭素系材料が、以下の要件を満足する炭素質粒子である前記10に記載の高密度電極：

(1) フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.70～0.99、

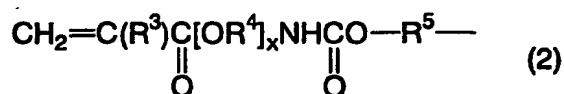
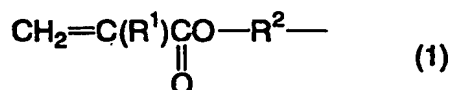
(2) レーザー回折法による平均粒子径が1～50 μm 。

〔14〕炭素系材料が50質量%以上の黒鉛系材料を含み、電極嵩密度が 1.7 g/cm^3 以上である前記10に記載の高密度電極。

〔15〕黒鉛系材料がホウ素を含む前記14に記載の高密度電極。

〔16〕電極活物質の電極成形前の炭素系材料が、以下の要件を満足する黒鉛粒子を50質量%以上含む炭素粒子である前記14に記載の高密度電極：

- (1) フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.70～0.99,
 (2) レーザー回折法による平均粒子径が1～50 μm。
 [17] 黒鉛系材料が、以下の要件を満足する黒鉛粒子を50質量%以上含む炭素粒子である前記14に記載の高密度電極：
 (1) X線回折測定での(002)面のC₀が0.6900 nm、L_a(a軸方向の結晶子サイズ) > 100 nm、L_c(c軸方向の結晶子サイズ) > 100 nm、
 (2) BET比表面積が0.2～5 m²/g、
 (3) 真密度が2.20 g/cm³以上、
 (4) レーザーラマンR値(レーザーラマンスペクトルによる1580 cm⁻¹のピーク強度に対する1360 cm⁻¹のピーク強度比)が0.01～0.9。
 [18] 電極活物質が、Li合金である前記1に記載の高密度電極。
 [19] 電極活物質が窒化リチウム系材料である前記1に記載の高密度電極。
 [20] 電極活物質が酸化ケイ素系材料である前記1に記載の高密度電極。
 [21] 電極活物質が金属酸化物系材料である前記1に記載の高密度電極。
 [22] 金属酸化物系材料中に酸化スズ系材料が60質量%以上含まれる前記21に記載の高密度電極。
 [23] 金属酸化物系材料中にコバルト系酸化物が60質量%以上含まれ、電極嵩密度が3.6 g/cm³以上である前記21に記載の高密度電極。
 [24] 金属酸化物系材料中にマンガン系酸化物が60質量%以上含まれ、電極嵩密度が3.0 g/cm³以上である前記21に記載の高密度電極。
 [25] 金属酸化物系材料中にコバルト系酸化物とマンガン系酸化物の混合物が80質量%以上含まれ、電極嵩密度が3.4 g/cm³以上である前記21に記載の高密度電極。
 [26] 金属酸化物系材料中にニッケル系酸化物が60質量%以上含まれ、電極嵩密度が3.4 g/cm³以上である前記21に記載の高密度電極。
 [27] 金属酸化物系材料中にバナジウム系酸化物が60質量%以上含まれ、電極嵩密度が2.3 g/cm³以上である前記21に記載の高密度電極。
 [28] 電極活物質が金属硫化物系材料である前記1に記載の高密度電極。
 [29] 電極活物質が鉄オリビン系化合物である前記1に記載の高密度電極。
 [30] 前記1～29のいずれかに記載の高密度電極を構成要素として含む電池。
 [31] 前記1～29のいずれかに記載の高密度電極を構成要素として含む二次電池。
 [32] 非水系電解液を用い、前記非水系電解液に用いられる非水系溶媒にエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、及びビニレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれる前記31に記載の二次電池。
 [33] 高分子固体電解質が含まれている前記1～29のいずれかに記載の高密度電極。
 [34] 高分子固体電解質の構成要素として一般式(1)及び/または一般式(2)
- 【化1】



【式中、R¹及びR³は水素またはアルキル基を表わし、R²及びR⁵はオキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボン及び/またはカーボネート基を含む2価の基を表わし、R⁴は炭素数10以下の2価の基を表わす。R²、R⁴及びR⁵はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。xは0または1～10の整数を示す。但し、同一分子中に複数個の上記一般式(1)また

は(2)で表される重合性官能基が含まれる場合、それぞれの重合性官能基中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び x は、同一でもよいし異なってもよい。]で示されるユニットをもつ化合物を一種以上含む前記33に記載の高密度電極。

[35] 高分子固体電解質を用い、前記高分子固体電解質に用いられる非水系溶媒にエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、及びビニレンカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1種が含まれる前記33に記載の高密度電極。

[36] 前記33～35のいずれかに記載の高密度電極を構成要素として含む電池。

[37] 前記33～35のいずれかに記載の高密度電極を構成要素として含む二次電池。

[0010]

また、本発明は、以下に示す高密度電極をも提供するものである。

[38] 非黒鉛系炭素材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 1.5 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[39] 黒鉛系材料を50質量%以上含む炭素系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 1.7 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[40] Li合金を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 1.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[41] 窒化リチウム系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 1.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[42] SiO_2 等の酸化ケイ素系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 1.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[43] SnO_2 等の酸化スズ系材料を60質量%含む金属酸化物系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 1.2 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[44] コバルト酸リチウム等のコバルト系酸化物を60質量%含む金属酸化物系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 3.6 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[45] マンガン酸リチウム等のマンガン系酸化物を60質量%含む金属酸化物系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 3.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[46] コバルト酸リチウム等のコバルト系酸化物とマンガン酸リチウム等のマンガン系酸化物との混合物を80質量%以上含む金属酸化物系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 3.4 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[47] ニッケル酸リチウム等のニッケル系酸化物を60質量%含む金属酸化物系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 3.4 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[48] 五酸化バナジウム等のバナジウム系酸化物を60質量%含む金属酸化物系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 2.3 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[49] 硫化チタン、硫化モリブデン等の金属硫化物系材料を電極活物質とする高密度電極であって、繊維径1～1000nmの炭素繊維を0.05～20質量%含み、電極嵩密度が 2.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

[50] LiFePO_4 等の鉄オリビン系化合物を電極活物質とする高密度電極であって

、繊維径 $1\sim1000\text{ nm}$ の炭素繊維を $0.05\sim20$ 質量%含み、電極嵩密度が 2.5 g/cm^3 以上であることを特徴とする高密度電極。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

1. 炭素繊維

一般的に高密度電極は数～数十 $\mu\text{ m}$ の電極活物質材料粉末を高圧プレスにより成形して得るため、電極活物質粉末が変形し、粉末間の隙間が少なくなり、電解液の浸透性が大幅に低下する。そこに微細で圧力変形に強い強靱な繊維を添加することにより、電極活物質粉末間に微細な空隙が生じ、電解液が浸透しやすくなる。空隙が生じることにより電極活物質間の粒子間の導電性が損なわれれば、電極性能が低下することになる為、添加する繊維自身が導電性に優れ、また導電パスを増やすためにできるだけ繊維長は長いことが好ましい。そのような観点から添加する繊維は導電性で強靱で微細な炭素繊維を用いる必要がある。

【0012】

(1-1) 炭素繊維の繊維径

本発明の高密度電極に使用する炭素繊維の繊維径は、太過ぎると電極内の空隙が大きくなり過ぎ電極密度を高くできないため好ましくない。一般に使用する活物質粒子の平均粒子径は数～数十 $\mu\text{ m}$ 程度であるため、炭素繊維の繊維径は最大でも $1\mu\text{ m}$ 程度である。また繊維径が細過ぎると活物質粒子間に埋没し、目的とする電極内の空隙生成が不能となるため好ましくなく、最小でも $1\sim$ 数 nm 程度の繊維径が必要である。以上の理由から本発明の高密度電極に使用することのできる炭素繊維の繊維径は $1\sim1000\text{ nm}$ の範囲であり、好ましくは $5\sim500\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $10\sim150\text{ nm}$ の範囲である。平均繊維径でいえば、 $5\sim500\text{ nm}$ の範囲が好ましく、 $10\sim200\text{ nm}$ の範囲がより好ましい。

【0013】

(1-2) 炭素繊維の結晶化度

炭素繊維の結晶化度、いわゆる黒鉛化度は高い方が望ましい。一般的に炭素材料の黒鉛化度が高いほど、層状構造が発達し、より硬くなり、また導電性も向上し、前述したように高密度電極の使用に適している。炭素材料を黒鉛化するには高温で処理すればよい。その場合の処理温度としては、用いる炭素繊維によっても異なるが、 2000° C 以上が好ましく、 2500° C 以上がさらに好ましい。また、この場合、黒鉛化度を促進させる働きのある黒鉛化助触媒であるホウ素や Si などを熱処理前に添加しておく有効である。助触媒の添加量は特に限定されないが、添加量が少なすぎると効果がでず、多すぎると不純物として残るため好ましくない。好ましい添加量としては、 10 質量ppmから 50000 質量ppmの範囲である。

【0014】

これら炭素繊維の結晶化度は特に限定されないが、好ましくはX線回折法による平均面間隔 d_{002} が 0.344 nm 以下、さらに好ましくは 0.339 nm 以下であって、結晶のC軸方向の厚さ L_c が 40 nm 以下のものがある。

【0015】

(1-3) 炭素繊維の繊維長、アスペクト比

炭素繊維の繊維長は特に限定されない。前述したように繊維長は長いほど電極内の導電性、電極の強度、電解液保液性が増し好ましいが、あまり長すぎると、電極内の繊維分散性が損なわれるため好ましくない。好ましい平均繊維長の範囲は、用いる炭素繊維の種類や繊維径によっても異なるが、 $0.5\sim100\mu\text{ m}$ であり、 $1\sim50\mu\text{ m}$ のものがさらに好ましい。この平均繊維長の好ましい範囲を平均アスペクト比（繊維径に対する繊維長の割合）で示すと、 $5\sim50000$ の範囲であり、 $10\sim15000$ の範囲がさらに好ましい。

【0016】

炭素繊維に枝分かれ（分岐状）したものが含まれていると、電極全体の導電性、電極の強度、電解液保液性がさらに増すため好ましい。但し分岐状繊維が多すぎると繊維長同様、電極内の分散性が損なわれるため、適度な量含まれていることが好ましい。これら分岐状繊維量は製造法やその後の粉碎処理である程度制御できる。

【0017】

（1-4）炭素繊維の製造方法

本発明で用いる炭素繊維の製造方法は特に限定されない。例えば紡糸法等で高分子を繊維状にし、不活性雰囲気中で熱処理する方法や、触媒存在下、高温で有機化合物を反応させる気相成長法などが挙げられる。気相成長法で得られる炭素繊維、いわゆる気相法炭素繊維は結晶成長方向は繊維軸にほぼ平行であり、黒鉛構造の繊維長方向の結晶性が高くなりやすく、比較的、短繊維径、高導電性、高強度の炭素繊維が得られる。

【0018】

本発明の目的を達成するためには、繊維軸方向に結晶が成長し、繊維が枝分かれをしている気相法炭素繊維が適している。気相法炭素繊維は、例えば、高温雰囲気下に、触媒となる鉄と共にガス化された有機化合物を吹き込む方法で製造することができる。気相法炭素繊維は、製造した状態のままのもの、800～1500℃程度で熱処理したもの、2000～3000℃程度で黒鉛化処理したもののいずれも使用可能であり、使用する電極活物質粉末に適したものをを用いるが、熱処理さらには黒鉛化処理したものの方が、炭素の結晶性が進んでおり、高導電性及び高耐圧特性を有するため好ましい。

【0019】

また、気相法炭素繊維の好ましい形態として、分岐状繊維がある。分岐部分はその部分を含めて繊維全体が互いに連通した中空構造を有し、繊維の円筒部分を構成している炭素層は連続している。中空構造は炭素層が円筒状に巻いている構造であって、完全な円筒でないもの、部分的な切断箇所を有するもの、積層した2層の炭素層が1層に結合したものなどを含む。また、円筒の断面は完全な円に限らず楕円や多角化のものを含む。

【0020】

気相法炭素繊維は、繊維表面に凹凸や乱れがあるものが多く、そのため電極活物質との密着性が向上する利点もある。特に、電極活物質として炭素質粉体粒子を用い、二次電池の負極として使用する場合は、核となる炭素質材料との密着性が向上するため充放電を繰り返しても炭素質材料と導電性補助剤としての役割も兼ねている気相法炭素繊維とが解離せず密着した状態を保つことができ、電子伝導性が保持できサイクル特性が向上する。

気相法炭素繊維が分岐状繊維を多く含む場合は、効率よくネットワークを形成することができ、高い電子伝導性や熱伝導性を得やすい。また、活物質を包むように分散することができ、電極の強度を高め、粒子間の接触も良好に保てる。

【0021】

（1-5）炭素繊維の添加量

炭素繊維の含有量は、高密度電極中0.05～20質量%の範囲がよく、好ましくは0.1～15質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。含有量が20質量%を超えると、高密度電極中の電極活物質比率が小さくなるため、電気容量が小さくなる。含有量が0.05質量%未満では高密度電極に対する電解液浸透性の効果が現れない。含有量をこの範囲に調整するには、製法において同比率となるように添加することにより行なうことができる。

【0022】

（1-6）炭素繊維の表面処理

炭素繊維は、電極中での分散状態を制御するために表面処理したものも用いることができる。表面処理の方法は特に限定されないが、酸化処理により含酸素官能基を導入し親水性にしたものや、フッ化処理やシリコン処理により疎水性にしたものが挙げられる。また、フェノール樹脂等のコーティングやメカノケミカル処理等も挙げられる。表面処理しすぎると、炭素繊維の導電性や強度を著しく損なうことになるため、適度な処理が必要であ

る。

酸化処理は、例えば、炭素繊維を空気中で、500℃、1時間程度加熱処理することにより行なうことができる。この処理により炭素繊維の親水性度が向上する。

【0023】

2. 電極及びそれに用いる活物質材料

(2-1) 炭素材料系高密度電極

本発明の高密度電極の主たる材料である活物質材料が炭素系材料である場合は、Liイオン電池やLiポリマー電池の負極として主に用いられる。

炭素系活物質材料としては、非黒鉛系炭素材料を主とするものと、黒鉛系炭素材料を主とするものがある。ここで、「主とするもの」とは全体の50質量%以上、好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上をその材料が占めることを意味する。

【0024】

非黒鉛系炭素材料を主とするものとしては、フェノール樹脂等の難黒鉛系高分子を熱処理した炭素材料や、導電性高分子等の共役系高分子を熱処理したもの、熱CVD法により基板に堆積させたCVD炭素等が挙げられる。また、これらの材料の熱処理時にSiを混入させることにより、負極としての電気容量を増加させたものが挙げられる。

これら非黒鉛系炭素材料はできるだけ円形度が高い球状のものが電極シートを作成する場合の取扱いや電池に用いる場合の電解液との副反応が抑えられ好ましい。

好ましい円形度は、フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度として0.70～0.99である。

これら非黒鉛系炭素材料の平均粒子径は目的とする電極シート形状によって異なり、限定されないが一般的には、レーザー回折法による平均粒子径が1～50μmの範囲で用いられる。

これら非黒鉛系炭素材料を用いる高密度電極の電極嵩密度は、炭素系活物質の真密度が様々であり、特に限定されないが、一般には非黒鉛系炭素材料の真密度は1.9g/cm³以上であり、電極嵩密度は1.5g/cm³以上とするのが好ましい。

【0025】

Liイオン電池の炭素系活物質材料は黒鉛系材料が主流になりつつある。黒鉛系活物質材料は結晶性が発達し、Liイオンの挿入脱離が均一に起こり、また拡散も早いため、電池の放電電位の変化が少なく、また高負荷特性も優れるという特徴を有している。これらは真密度も2.2g/cm³程度と高く、電極嵩密度もすでに1.5g/cm³で使われている。さらに空隙率を減らし、1.7g/cm³以上のものの使用が検討されている。

この黒鉛系活物質材料もできるだけ円形度が高いものが好ましく、フロー式粒子像解析装置によって測定される平均円形度が0.70～0.99、レーザー回折法による平均粒子径が1～50μm程度のものが用いられる。

黒鉛系材料はできるだけ結晶性が高いことが好ましく、X線回折測定での002面のC₀が0.6900nm(d₀₀₂=0.3450nm)以下であり、La(a軸方向の結晶子サイズ)100nmより大きく、Lc(c軸方向の結晶子サイズ)も100nmより大きいことが好ましい。また、レーザーラマンR値は0.01～0.9(R値:レーザーラマンスペクトルによる1580cm⁻¹のピーク強度に対する1360cm⁻¹のピーク強度比)が好ましく、真密度は2.20g/cm³以上が好ましい。

黒鉛系活物質材料はその結晶性が発達しているため、電解液と副反応を起こしやすい。したがって、比表面積はあまり高くないものが好ましい。低すぎると電解液やバインダーとの濡れ性が悪化し、電極強度低下や電解液保持性低下の原因になる。好ましい比表面積の範囲は0.2～5m²/g(BET法による)である。

【0026】

黒鉛系活物質材料にホウ素を加えて熱処理すると、結晶性向上や、電解液とのなじみや安定性が改善され好ましい。ホウ素の添加量は特に限定されないが、添加量が少なすぎる

と効果がでず、多すぎると不純物として残るため好ましくない。好ましい添加量は、0.1質量ppm～100000質量ppm、更に好ましくは10質量ppmから50000質量ppmの範囲である。

【0027】

(2-2) Li合金系高密度電極

合金系活物質材料、例えばLiAl系合金等のLi合金は、コイン型のLi二次電池の負極材として一部用いられている。Li合金も粒子をプレス等で加圧して電極に作成され用いられるが、Liイオンとの電気化学反応が表面で行われるため、電極内への電解液の浸透性がより重要になってくる。Li挿入放出容量の理論値が高いにも拘わらず、コイン型等の低負荷電池にしか用いられないのはそのためである。高密度電極として電解液浸透性が改善され、Liイオンの電気化学反応をより電極内部で行わせることができれば、次世代のLi二次電池として有望である。これらLi合金系高密度電極に炭素繊維を含ませて電解液浸透性を向上させることにより、より高性能なLi系負極を得ることができる。Li合金としては、LiAl系合金、LiSn系合金、LiSi系合金、LiIn系合金、LiPb系合金、LiMg系合金、LiAg系合金、及びこれらの二種以上の複合金等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらのLi合金の場合、電極の嵩密度は、Liと結合する金属の種類や組成比によって異なるが、通常 0.7 g/cm^3 程度であり、本発明においては嵩密度 1.0 g/cm^3 以上の高密度電極を用いても優れた電解液の浸透性を示す。

【0028】

(2-3) 窒化Li系高密度電極

次世代のLi二次電池材料として Li_3N 、 $\text{Li}_3\text{N}_x\text{Co}_y$ 等の窒化Li系材料が注目され開発されている。これら材料についても同様に炭素繊維を包含させることにより、電解液浸透性の良好な高密度電極を得ることができる。

これらの窒化Li系材料の場合、電極の嵩密度は通常 0.7 g/cm^3 程度であるが、本発明においては嵩密度 1.0 g/cm^3 以上の高密度電極を用いても優れた電解液の浸透性を示す。

【0029】

(2-4) 酸化物、硫化物系高密度電極

コバルト酸リチウム等のコバルト系酸化物、マンガン酸リチウム等のマンガン系酸化物、ニッケル酸リチウム等のニッケル系酸化物、五酸化バナジウム等のバナジウム系酸化物及びこれらの複合酸化物や混合物等が現在、Liイオン電池の正極活物質材料として用いられている。これら正極も高密度電極化することにより、電池としての高容量化が検討されている。

【0030】

具体的には、コバルト酸リチウムの真密度は約 5.1 g/cm^3 であり、現在、電極嵩密度 3.3 g/cm^3 未満で使用されているが、これに炭素繊維を添加することにより、電極嵩密度 3.6 g/cm^3 でも電解液浸透性の低下を抑えることが可能である。マンガン酸リチウムの真密度は約 4.2 g/cm^3 であり、現在、電極嵩密度 2.9 g/cm^3 未満で使用されているが、これに炭素繊維を添加することにより、電極嵩密度 3.0 g/cm^3 でも電解液浸透性の低下を抑えることが可能である。ニッケル酸リチウムの真密度は約 5.0 g/cm^3 であり、現在、電極嵩密度 3.2 g/cm^3 以下で使用されているが、これに炭素繊維を添加することにより、電極嵩密度 3.5 g/cm^3 でも電解液浸透性の低下を抑えることが可能である。五酸化バナジウムの真密度は約 2.9 g/cm^3 であり、現在、電極嵩密度 2.0 g/cm^3 以下で使用されているが、これに炭素繊維を添加することにより、電極嵩密度 2.3 g/cm^3 でも電解液浸透性の低下を抑えることが可能である。

【0031】

また、コバルト酸リチウム等のコバルト系酸化物と、マンガン酸リチウム等のマンガン系酸化物との混合物の場合、現在、電極嵩密度 3.1 g/cm^3 以下で使用されているが、

これに炭素繊維を添加することにより、電極嵩密度 3.4 g/cm^3 でも電解液浸透性の低下を抑えることが可能である。

【0032】

本発明の正極活物質材料として用いられるリチウム含有遷移金属酸化物は、好ましくは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお、主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $x=0\sim1.2$)、または $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$ (Nは少なくともMnを含む、 $y=0\sim2$) で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0033】

さらに、正極活物質は $\text{Li}_y\text{M}_a\text{D}_{1-a}\text{O}_2$ (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、DはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの中のM以外の少なくとも1種、 $y=0\sim1.2$ 、 $a=0.5\sim1$) を含む材料、または $\text{Li}_z(\text{N}_b\text{E}_{1-b})_2\text{O}_4$ (NはMn、EはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの少なくとも1種、 $b=1\sim0.2$ 、 $z=0\sim2$) で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

【0034】

具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$) が挙げられる。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ ($x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$) が挙げられる。なお、xの値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0035】

その他の次世代Li電池正極材料として、硫化チタン、硫化モリブデン等の金属硫化物等も盛んに検討され高密度電極化が行われている。本発明では、炭素繊維を添加することにより、電極嵩密度 2.0 g/cm^3 でも電解液浸透性の低下を抑えることが可能である。

LiFePO_4 等の鉄オリビン系化合物は理論容量が高く、鉄を用いており、資源性、環境安全性、耐熱性等にすぐれており、次世代Liイオン正極材料として精力的に検討されている。 LiFePO_4 の真密度は 3.6 g/cm^3 であり、現在リチウムイオン電池に使用されている正極材料(コバルト酸リチウムなど)より低めであるため、高密度化のニーズはさらに高い。本発明では、炭素繊維を添加することにより、電極嵩密度 2.5 g/cm^3 でも電解液浸透性の低下を抑えることが可能である。また、導電性も低く、炭素繊維系導電材料との効率的な複合化が必須である。

【0036】

正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、通常 $0.1\sim50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5\sim30 \mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15 \mu\text{m}$ 以上 $25 \mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。比表面積は特に限定されないが、BET法で $0.01\sim50 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $0.2 \text{ m}^2/\text{g}\sim10 \text{ m}^2/\text{g}$

が好ましい。

【0037】

Liイオン電池の高容量次世代負極活物質材料として、 SnO_2 などの酸化スズ系材料、 TiO_2 などの酸化チタン系材料、及び SiO_2 などの酸化ケイ素系材料が検討されている。酸化スズ系材料は一部コイン型Liイオン電池負極材料に使用されているが、円筒型や角形等の大型高負荷電池に用いると、反応が均一に起こらず、炭素繊維の添加による電解液浸透性の改善が必要である。酸化スズ系材料の場合、通常の高密度電極の嵩密度は 1.0 g/cm^3 程度であるが、本発明においては嵩密度 1.2 g/cm^3 以上の高密度電極として用いても優れた電解液の浸透性を示す。酸化ケイ素系材料の場合、通常の高密度電極の嵩密度は 0.8 g/cm^3 程度であるが、本発明においては嵩密度 1.0 g/cm^3 以上の高密度電極として用いても優れた電解液の浸透性を示す。

【0038】

3. 電極作製

本発明の高密度電極の製造方法は特に限定されないが、一般的には電極活物質材料、炭素繊維及びバインダー材料を混合後、金属集電体等の担持基材上に塗布後、乾燥、プレスすることにより製造することができる。

各材料の混合方法としては、(1)電極活物質材料(場合によってはカーボンブラック等の導電助剤を含む。以下同様)と炭素繊維とバインダー材料を一度に混合する方法、(2)電極活物質材料と炭素繊維を混合後、バインダー材料を混合する方法、(3)電極活物質材料とバインダーを混合後、炭素繊維を混合する方法、(4)炭素繊維とバインダー材料を混合後、電極活物質材料を混合する方法等が挙げられる。

【0039】

各々の材料種や組成比、組合せ等で電極内の分散状態が異なり、電極抵抗、吸液性等に影響してくるので、条件によって最適な混合法を選択する必要がある。

【0040】

電極活物質材料と炭素繊維を混合する方法は、例えばミキサー等で攪拌すればよい。攪拌方法は特に限定されないが、例えば、リボンミキサー、スクリュウ型ニーダー、スパルタンリユーズー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、万能ミキサー等の装置を使用することができる。

電極活物質、炭素繊維またはこれらの混合物にバインダー材料を混合する方法は特に限定されないが、乾式で混合後、溶媒で混練りする方法や、バインダー材料を溶媒で希釈して電極活物質、炭素繊維またはこれらの混合物負極材料と混練りする方法が挙げられる。これら溶媒入り混合物を集電体(基材)上に塗布し、シート化するが、溶媒入り混合物の粘度調製の為に、さらにCMC(sodium carboxymethyl cellulose)やポリエチレングリコール等のポリマーのような増粘材を添加してもよい。

バインダー材料については、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマーや、SBR(スチレンブタジエンラバー)等のゴム系等公知のものが使用できる。溶媒には、各々のバインダーに適した公知のもの、例えばフッ素系ポリマーならトルエン、N-メチルピロリドン、アセトン等、SBRなら水等、公知のものが使用できる。

【0041】

バインダーの使用量は、負極材料を100質量部とした場合、0.5～20質量部が適当であるが、特に1～15質量部程度が好ましい。

溶媒添加後の混練り法は特に限定されないが、例えば、リボンミキサー、スクリュウ型ニーダー、スパルタンリユーズー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、万能ミキサー等公知の装置が使用できる。

【0042】

以上の混練りした混合物を集電体に塗布することにより本発明の高密度電極シートを製造できる。

混練り後の集電体への塗布は、公知の方法により実施できるが、例えばドクターブレードやバーコーターなどで塗布後、ロールプレス等で成形する方法等が挙げられる。

集電体としては、銅、アルミニウム、ステンレス、ニッケル及びそれらの合金、カーボンシートなど公知の材料が使用できる。

【0043】

これら塗布した電極シートを公知の方法で乾燥後、ロールプレス、加圧プレス等公知の方法で、空隙率を25%以下となるように調整しつつ、所望の厚み、密度に成形する。

プレス圧力は、空隙率が25%以下に調整できる範囲で決めればよく、使用する電極活物質材料によって一概に言えないが、通常は 1 ton/cm^2 以上の加圧を行う。また、電極シート厚みは目的とする電池の形状によって異なり、特に限定されないが、通常は $0.5\sim 2000\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 1000\mu\text{m}$ に成型される。

【0044】

4. 電池作製

本発明の電池は、上述した高密度電極を正極及び／または負極に用いたものであり、公知の方法により製造することができる。

特に上述の高密度電極は、Liイオン電池やLiポリマー電池等の高エネルギー密度の非水系二次電池の電極として好ましく用いることができる。Liイオン電池及び／またはLiポリマー電池の代表的な製造方法を以下に述べるが、これに限定されない。

【0045】

上記で作製した高密度電極シートを所望の形状に加工し、正極シート／セパレータ／負極シートに積層し、正極と負極がふれないようにし、コイン型、角型、円筒型、シート型等の容器の中に収納する。積層、収納で水分や酸素を吸着した可能性がある場合は、このまま減圧及びまたは低露点（ -50°C 以下）不活性雰囲気中で再度乾燥後、低露点の不活性雰囲気内に移す。ついで、電解液及び／または高分子固体電解質及び／または重合性組成物のいずれか少なくとも一つ以上を注入し、重合性組成物を注入した場合にはさらに電解液を含浸した後に容器を封印することにより、Liイオン電池またはLiポリマー電池が作製できる。

本発明に係る電極に高分子固体電解質として熱可塑性高分子を含浸させ、電池容器を封印する前に電解液を注入し電池を作成しても良い。その場合、熱可塑性樹脂に可塑剤を添加し含浸させた後、可塑剤を全部または一部を乾燥などにより除去させても良いし、他の溶媒にて溶媒置換させることもできる。

【0046】

セパレーターは公知のものが使用できるが、薄くて強度が高いという観点から、ポリエチレンやポリプロピレン性の多孔性のマイクロポラスフィルムが好ましい。多孔度は、イオン伝導という観点から高い方がよいが、高すぎると強度の低下や正極と負極の短絡の原因となるので、通常は30～90%で用いられ、好ましくは50～80%である。また厚みもイオン伝導、電池容量という観点から薄い方がよいが、薄すぎると強度の低下や正極と負極の短絡の原因となるので、通常は $5\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 50\mu\text{m}$ で用いられる。これらマイクロポラスフィルムは二種以上の併用や不織布等の他のセパレータと併用して用いることができる。

【0047】

非水系二次電池、特にリチウムイオン電池及び／またはLiポリマー電池における電解液及び電解質は公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質が使用できる。

【0048】

有機電解液（非水系電解液）に用いられる非水系溶媒としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテ

ル等のエーテル；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N，N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1，2-ジメトキシエタン、1，3-ジオキサラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート； γ -ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒の溶液が好ましい。さらに、好ましくはエチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のエステル類、ジオキサラン、ジエチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、特に好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系非水溶媒を用いることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0049】

これらの溶媒の溶質（電解質）には、リチウム塩が使用される。一般的に知られているリチウム塩には LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等がある。

【0050】

高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドなどのポリアルキレンオキシド誘導体及び該誘導体を含む重合体や、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、ポリカーボネート、リン酸エステル重合体、ポリアルキルイミン、ポリアクリロニトリル、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、ポリフォスファゼン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリシロキサンなどの誘導体及び該誘導体を含む重合体等が挙げられる。

【0051】

上記高分子化合物の中でもポリアルキレンオキシド、ポリウレタン、ポリカーボネート等のオキシアルキレン、ウレタン、カーボネート構造を分子内に含むものが、各種極性溶媒との相溶性が良好で、電気化学的安定性が良好であり好ましい。また、安定性の面からポリフッ化ビニリデンやヘキサフルオロプロピレン等のフルオロカーボン基を分子内に有するものも好ましい。これらオキシアルキレン、ウレタン、カーボネート、フルオロカーボン基は同一高分子中に含まれていても良い。これらの基の繰返し数は各々1～1000の範囲であればよく、5～100の範囲が好ましい。

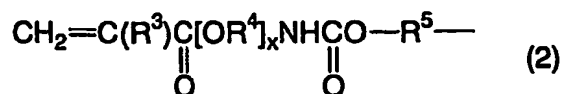
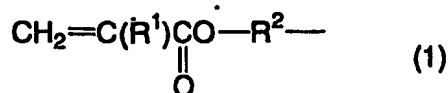
【0052】

特に架橋高分子が粘弾性特性や電極密着性を保持し、強度特性にも優れることから、本発明の高分子固体電解質に適している。ここで言う架橋とは、架橋鎖が共有結合で形成されている以外にも、側鎖がイオン結合や水素結合等で架橋されているもの、各種添加物を介して物理架橋されたものを含んでいる。

【0053】

高分子固体電解質の一例としては、その構成要素として一般式（1）及び／または一般式（2）

【化2】



〔式中、 R^1 及び R^3 は水素またはアルキル基を表わし、 R^2 及び R^5 はオキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボン及び／またはカーボネート基を含む2価の基を表わし、 R^4 は炭素数10以下の2価の基を表わす。 R^2 、 R^4 及び R^5 はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 x は0または1～10の整数を示す。但し、同一分子中に複数個の上記一般式(1)または(2)で表される重合性官能基が含まれる場合、それぞれの重合性官能基中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び x は、同一でもよいし異なってもよい。〕で示されるユニットをもつ化合物を一種以上含むものを挙げることができる。このような高分子固体電解質は、特開平11-149824号公報、特開平11-147989号公報等に記載されている。

【0054】

高分子固体電解質に用いられる有機溶媒及びその溶質としては前記有機電解液を用いることができる。これらの中で、エーテル類及びカーボネート類が好ましく、カーボネート類が特に好ましい。

【0055】

高分子固体電解質に対する、前記有機電解液の添加量は多いほど高分子固体電解質のイオン伝導度が向上し、また粘度が低下することにより電極への含浸速度も向上するが、添加量が多すぎると高分子固体電解質の機械的強度が低下する。有機電解液の添加量は、高分子固体電解質に用いられる高分子の質量の2倍から30倍量で3倍から15倍量が特に好ましい。

上記以外の電池構成上必要な部材の選択についてはなんら制約を受けるものではない。

【発明の効果】

【0056】

本発明の電極は、電極活物質の充填量が高く高密度化されているので、エネルギー密度の高い電池、すなわち電極体積当たりの容量の大きい電池とすることができる。

電極が高充填化、高密度化されると、電極内の空孔は減少するため、空孔内に存在する電極反応に重要な電解液の不足を招いたり、電解液の電極内の浸透が遅くなるという問題が生じ、その結果として電極反応が遅延、エネルギー密度の低下、高速充放電性能の低下、電池製造時間が長くなることによる製造コストアップ等につながるが、本発明の高密度電極には炭素繊維が包含されており、そのため電解液の浸透性の低下が抑制されると共に電解液保持性が改善されて上記問題点を解消することができる。

【実施例】

【0057】

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

下記例で用いた物性等は以下の方法により測定した。

【0058】

〔1〕平均円形度：

炭素材料の平均円形度は、フロー式粒子像分析装置FPIA-2100（シスメックス社製）を用いて以下のように測定した。

測定用試料は106 μm のフィルターを通して微細なゴミを取り除いて精製した。その試料0.1gを20mlのイオン交換水中に添加し、陰・非イオン界面活性剤0.1～0.

5質量%加えることによって均一に分散させ、測定用試料分散液を調製した。分散は、超音波洗浄機UT-105S（シャープマニファクチャリングシステム社製）を用い、5分間処理することにより行った。

【0059】

測定原理等の概略は、「粉体と工業」, VOL. 32, No. 2, 2000、特開平8-136439号公報などに記載されているが、具体的には以下の通りである。

測定試料の分散液がフラットで透明なフローセル（厚み約200 μ m）の流路を通過したときにストロボ光が1/30秒間隔で照射され、CCDカメラで撮像される。その静止画像を一定枚数撮像し画像解析し、下記式によって算出した。

【数1】

円形度 = (円相当径から求めた円の周囲長) / (粒子投影像の周囲長)

【0060】

円相当径とは実際に撮像された粒子の周囲長と同じ投影面積を持つ真円の直径であり、この円相当径から求めた円の周囲長を実際に撮像された粒子の周囲長で割った値である。例えば真円で1、形状が複雑になるほど小さい値となる。平均円形度は、測定された粒子個々に円形度の平均値である。

【0061】

〔2〕平均粒子径：

レーザー回折散乱式粒度分布測定装置マイクロトラックHRA（日機装（株）製）を用いて測定した。

【0062】

〔3〕比表面積：

比表面積測定装置NOVA-1200（ユアサアイオニクス（株）製）を用いて、一般的な比表面積の測定方法であるBET法により測定した。

【0063】

〔4〕電池評価方法：

（1）電極混練りペースト

電極活物質材料、電気化学工業（株）製アセチレンブラック（ABと略す。）、及び炭素繊維を、所定の組成比で乾式で羽根つき高速小形ミキサー（IKミキサー）で1000rpmで30秒×2回混合し、電極材混合物を調製した。これに呉羽化学製KFポリマーL1320（ポリビニリデンフルオライド（PVDF）を12質量%含有したN-メチルピロリドン（NMP）溶液）を電極材混合物とPVDFの質量比が96：4になるように加え、プラネタリーミキサーにて混練りし、電極混練りペーストとした。

【0064】

（2）電極作製

電極混練りペーストにNMPをさらに加え、粘度を調整した後、負極用として日本製箔（株）製圧延銅箔（厚み18 μ m）、正極用として昭和電工（株）製圧延Al箔（厚み25 μ m）に、それぞれドクターブレードを用いて所定の厚みに塗布した。これを120℃で、1時間真空乾燥し、18mm ϕ に打ち抜いた。さらに、打ち抜いた電極を超鋼製プレス板で挟み、プレス圧が電極に対して約 $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^2 \text{ N/mm}^2$ ($1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$) となるようにプレスし、厚さ約100 μ mで、所望の電極密度とした。その後、真空乾燥器で120℃、12時間乾燥し、評価用電極とした。

【0065】

（3）電解液および高分子固体電解質用組成物の浸透速度評価

25℃の大気中で、上記（2）で作製した電極（18mm ϕ ）上に25℃の大気中で、各種電解液とほぼ同等の粘度を有する揮発性の低いプロピレンカーボネート（PC）を用い、マイクロシリンジを用いてPCを該電極の中心に3 μ lを一滴として滴下し、PCが電極内に浸透する時間を測定した。測定は三回ずつ行ない、その平均値を評価の値とした。

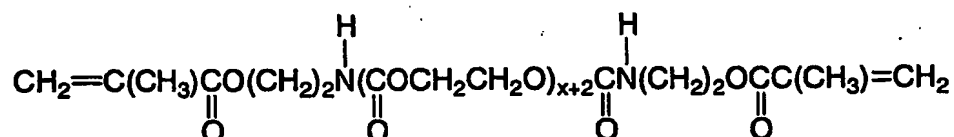
【0066】

また、高分子固体電解質用組成物の浸透速度の評価は、上記PCをPCを含む高分子固体電解質用化合物の混合溶液に置き換え実施した。

高分子固体電解質用組成物に用いる重合性化合物は、特開平11-149824を参考にして以下のものを得た。

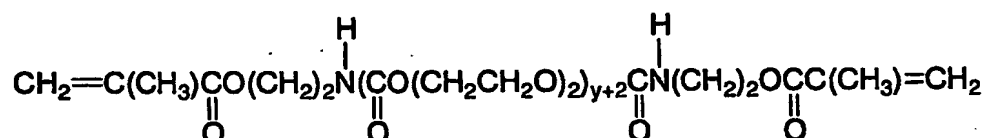
【化3】

化合物a: 平均分子量1100



【化4】

化合物b: 平均分子量1500



化合物a (1質量部) 及びPC (12質量部) の混合溶液を組成物a-1として得た。同様に、化合物b (1質量部) 及びPC (12質量部) の混合溶液を組成物b-1として得た。

【0067】

(4) LiイオンおよびLiイオンポリマー電池試験セル作製

下記のようにして3極セルを作製した。なお以下の操作は露点-80℃以下の乾燥アルゴン雰囲気下で実施した。

ポリプロピレン製のねじ込み式フタ付きのセル (内径約18mm) 内において、上記(2)で作製した銅箔付き負極、Al箔付き正極をセパレーター (ポリプロピレン製マイクロポラスフィルム (セルガード2400)、25μm) で挟み込んで積層した。さらにリファレンス用の金属リチウム箔 (50μm) を同様に積層した。これに電解液を加えて試験用セルとした。

Liイオンポリマー電池は、上記Liイオン電池試験セル同様操作は露点-80℃以下の乾燥アルゴン雰囲気下で実施した。

ポリプロピレン製のねじ込み式フタ付きのセル (内径約18mm) 内において、上記(2)で作製した銅箔付き負極、Al箔付き正極をセパレーター (ポリプロピレン製マイクロポラスフィルム (セルガード2400)、25μm) で挟み込んで積層した。さらにリファレンス用の金属リチウム箔 (50μm) を同様に積層した。これに高分子固体電解質用組成物を加えて、60℃で1時間加熱処理を実施し試験用セルとした。

【0068】

(5) 電解液および高分子固体電解質用組成物

電解液は、EC (エチレンカーボネート) 8質量部及びDEC (ジエチルカーボネート) 12質量部の混合品で、電解質としてLiPF₆を1モル/リットル溶解して得た。

高分子固体電解質用重合性組成物は、上記(3)に示した化合物aを1質量部及びEC (エチレンカーボネート) 4質量部及びDEC (ジエチルカーボネート) 6質量部の混合液に対し、電解質としてLiPF₆を1モル/リットル溶解した後、重合開始剤としてビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート0.01質量部を添加し、組成物a-2を得た。

分子量の異なる化合物Bについても化合物aと同様な組成比となるようにし、組成物b

- 2 を得た。

【0069】

(6) 充放電サイクル試験

電流密度 0.6 mA/cm^2 (0.3 C 相当) で定電流低電圧充放電試験を行った。

充電はレストポテンシャルから 4.2 V まで 0.6 mA/cm^2 で CC (コンスタントカレント: 定電流) 充電を行った。次に 4.2 V で CV (コンスタントボルト: 定電圧) 充電に切り替え、電流値が $25.4 \mu\text{A}$ に低下した時点で停止させた。

放電は 0.6 mA/cm^2 (0.3 C 相当) で CC 放電を行い、電圧 2.7 V でカットオフした。

【0070】

[5] 電極の空隙率:

下記式に基づいて電極の空隙率を算出した。

【数2】

$$\text{空隙率 (\%)} = \{1 - (\text{電極嵩密度} \div \text{電極真密度})\} \times 100$$

電極嵩密度は、電極の寸法及び質量より算出した。電極の真密度は、電極活物質、炭素繊維、導電助剤 (AB)、バインダーそれぞれの材料の真密度を比重計で測定し、混合比率で比例計算することにより算出した。

【0071】

実施例1: 各種電極の電解液浸透性評価

以下に示す負極活物質材料、正極活物質材料、炭素繊維を用い、上記 (1) ~ (2) の方法で電極を作製し、上記 (3) の方法で PC 浸透速度を測定した。電極の組成、密度及び結果を表1に示す。

【0072】

<負極活物質材料>

MCMB: 大阪ガスケミカル製メソフェーズ球状黒鉛粒子、

平均粒径: $16.6 \mu\text{m}$ 、

平均円形度: 0.94 、

X線 C_0 : 0.6729 nm 、 Lc : 84.4 nm 、

ラマンR値: 0.12 、

比表面積: $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、

真密度: 2.19 g/cm^3 。

SCMG: 昭和電工製球状黒鉛粒子、

平均粒径: $24.5 \mu\text{m}$ 、

平均円形度: 0.934 、

X線 C_0 : 0.6716 nm 、 Lc : 459.0 nm 、

ラマンR値: 0.05 、

比表面積: $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、

真密度: 2.17 g/cm^3 。

【0073】

<正極活物質材料>

LiCoO_2 : 日本化学製、平均粒径: $28.9 \mu\text{m}$ 、平均円形度: 0.96 。

$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$: 三井金属製、平均粒径: $17.4 \mu\text{m}$ 、平均円形度: 0.94 。

【0074】

<炭素繊維>

VGCF: 気相成長黒鉛繊維、

平均繊維径 (SEM画像解析より): 150 nm 、

平均繊維長 (SEM画像解析より): $8 \mu\text{m}$ 、

平均アスペクト比: 60 、

分岐度 (SEM画像解析より繊維長 $1\mu\text{m}$ 当たりの分岐数を算出; 以下同様)
: 0.1 個/ μm 、

X線 C_0 : 0.6767nm 、 L_c : 48.0nm 。

VGCF-A: 気相成長炭素繊維 (VGCF未黒鉛化、 1200°C 焼成)、

平均繊維径 (SEM画像解析より): 150nm 、

平均繊維長 (SEM画像解析より): $8\mu\text{m}$ 、

平均アスペクト比: 70 、

分岐度: 0.1 個/ μm 、

X線 C_0 : 0.6992nm 、 L_c : 3.0nm 。

VGCF-B: 気相成長黒鉛繊維 (VGCF黒鉛化時ホウ素 1% 添加)、

平均繊維径 (SEM画像解析より): 150nm 、

平均繊維長 (SEM画像解析より): $8\mu\text{m}$ 、

平均アスペクト比: 55 、

分岐度: 0.1 個/ μm 、

X線 C_0 : 0.6757nm 、 L_c : 72.0nm 。

VGCF-H: 気相成長黒鉛繊維 (VGCFジェットミル粉碎)、

平均繊維径 (SEM画像解析より): 150nm 、

平均繊維長 (SEM画像解析より): $5\mu\text{m}$ 、

平均アスペクト比: 37 、

分岐度: 0.1 個/ μm 、

X線 C_0 : 0.6769nm 、 L_c : 47.0nm 。

VGNT: 気相成長黒鉛繊維、

平均繊維径 (SEM画像解析より): 80nm 、

平均繊維長 (SEM画像解析より): $6\mu\text{m}$ 、

平均アスペクト比: 73 、

分岐度: 0.1 個/ μm 、

X線 C_0 : 0.6801nm 、 L_c : 35.0nm 。

VGNT: 気相成長黒鉛繊維、

平均繊維径 (SEM画像解析より): 20nm 、

平均繊維長 (SEM画像解析より): $6\mu\text{m}$ 、

平均アスペクト比: 90 、

分岐度: 0.1 個/ μm 、

X線 C_0 : 0.6898nm 、 L_c : 30.0nm 。

[0075]

【表1】

cm^3 では20～49%にまで短縮されている。他の活物質材料を用いた場合もすべて、密度を高くした電極材の電解液浸透性がより向上していることがわかる。

【0077】

実施例2：各種電極の高分子固体電解質用組成物浸透性評価

実施例1と同様に高分子固体電解質用組成物の浸透速度を測定した。結果を比較用参考データと共に表2に示す。

【0078】

【表2】

表2 各種炭素繊維入り電極の高分子固体電解質用組成物の浸透速度

高分子固体電解質用組成物	電極材料名	炭素繊維	質量比 (活物質/炭素繊維/AB)	電極密度 (g/cm^3)	空隙率 (%)	浸透速度 (秒)
	負極					
組成物a-1	MCMBre-2	なし	95/0/5	1.8	13.0	1250
組成物a-1	MCVC2-2	VGCF	95/5/0	1.8	14.7	400
組成物b-1	MCMBre-2	なし	95/0/5	1.8	13.0	1420
組成物b-1	MCVC2-2	VGCF	95/5/0	1.8	14.7	440
電解液(参考)	MCMBre-2	なし	95/0/5	1.8	13.0	1050
電解液(参考)	MCVC2-2	VGCF	95/5/0	1.8	14.7	210
	正極					
組成物a-1	CoO ₂ re-2	なし	95/0/5	3.7	19.2	1900
組成物a-1	CoVC-2	VGCF	95/2/3	3.7	19.4	650
組成物b-1	CoO ₂ re-2	なし	95/0/5	3.7	19.2	2200
組成物b-1	CoVC-2	VGCF	95/2/3	3.7	19.4	780
電解液(参考)	CoO ₂ re-2	なし	95/0/5	3.7	19.2	1250
電解液(参考)	CoVC-2	VGCF	95/2/3	3.7	19.4	450

【0079】

表2から明らかなように、炭素繊維を含まない電極の場合は、高分子固体電解質用組成物の浸透速度は電解液（参考）と比較して著しく遅くなるが、炭素繊維を含む電極の場合は高分子固体電解質用組成物の浸透速度が速くなり、正極の場合も同様に浸透速度が速くなる。

【0080】

実施例3：Liイオン電池試験セルの充放電サイクル特性

実施例1と同様に調製した正極及び負極を表3に示す組み合わせで使用し、上記の電池評価方法に従い、サイクル特性の評価を行なった。結果を表3に併せて示す。

【0081】

【表3】

表3 各種電極を用いたLiイオン電池試験セルの充放電サイクル特性(各2回の平均)

正極 (密度:g/cm ³)	負極 (密度:g/cm ³)	炭素繊維 (正極含有率, 負極含有率)	体積容量密度*1 (A・h/リットル)	サイクル 特性*2
CoO ₂ re-1(3.3)	MCMBre-1(1.6)	なし	220.0	110
CoO ₂ re-2(3.7)	MCMBre-2(1.8)	なし	243.3	85
CoVC-1(3.3)	MCVC1-1(1.6)	VGCF(2%, 2%)	231.8	180
CoVC-2(3.7)	MCVC1-2(1.8)	VGCF(2%, 2%)	260.5	170
CoVC-1(3.3)	MCVC2-1(1.6)	VGCF2%, 5%	236.8	240
CoVC-2(3.7)	MCVC2-2(1.8)	VGCF2%, 5%	266.2	225
CoO ₂ re-1(3.3)	SCMGre-1(1.6)	なし	223.0	105
CoO ₂ re-2(3.8)	SCMGre-2(1.8)	なし	241.0	80
CoVC-1(3.4)	SCVC1-1(1.6)	VGCF(2%, 2%)	233.0	205
CoVC-2(3.8)	MCVC1-2(1.8)	VGCF(2%, 2%)	260.5	185
MnO ₂ re-1(2.9)	SCMGre-1(1.6)	なし	205.6	120
MnO ₂ re-2(3.3)	SCMGre-2(1.8)	なし	218.3	105
MnVC-1(2.9)	SCVC1-1(1.6)	VGCF(2%, 2%)	215.7	255
MnVC-2(3.3)	MCVC1-2(1.8)	VGCF(2%, 2%)	235.1	232

*1:電池放電容量/(正極体積+負極体積)、

*2:最大容量の80%以上のサイクル数

【0082】

表3から明らかなように、電極密度を上げることにより電極体積当たりの容量(体積容量密度)は大きくなり、サイクル特性は低下するが、サイクル特性の低下率は炭素繊維未添加の電極を用いた例では20数%であるのに対して、炭素繊維を添加した本発明電極を用いた例では10%以内に収まっている。

【0083】

実施例4:Liイオンポリマー電池試験セルの充放電サイクル特性

実施例3と同様に調製した正極及び負極を表4に示す高分子固体電解質組成物と組み合わせ、上記の電池評価方法に従い、サイクル特性の評価を行なった。結果を表4に示す。

【表4】

表4 各種電極を用いたLiイオンポリマー電池試験セルの
充放電サイクル特性(各2回の平均)

正極 (密度:g/cm ³)	負極 (密度:g/cm ³)	炭素繊維 (正極含有率, 負極含有率)	体積容量密度*1 (A・h/リットル)	サイクル 特性*2
CoO ₂ (3.7)	MCMB(1.8)	なし	243.3	88
CoO ₂ (3.7)	MCMB(1.8)	VGCF(2%, 2%)	260.5	201
CoO ₂ (3.7)	MCMB(1.8)	なし	243.3	92
CoO ₂ (3.7)	MCMB(1.8)	VGCF(2%, 2%)	260.5	234

*1:電池放電容量/(正極体積+負極体積)、

*2:最大容量の80%以上のサイクル数

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.